

Recherches sur les macrocristaux
d'halogénure d'argent. Diffusion, conductivité,
photolyse et développement

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

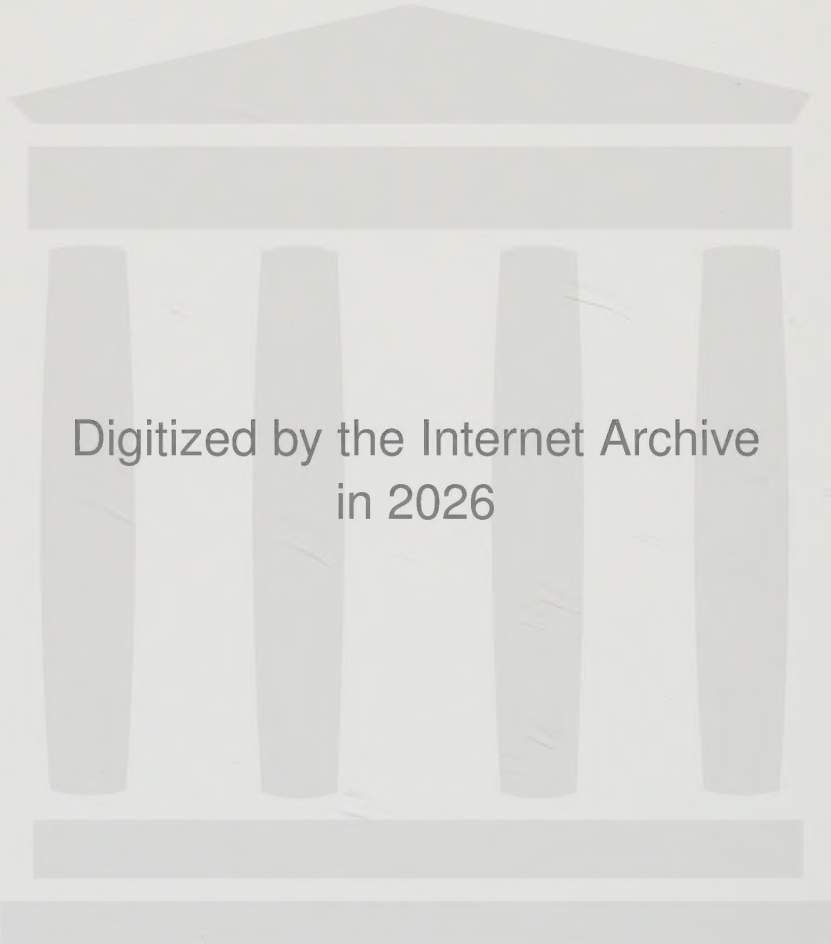
par

MICHEL GUILLEMIN

Ingénieur chimiste diplômé

Imprimerie Birkhäuser S. A., Bâle

1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555015_0026

Recherches sur les macrocristaux
d'halogénure d'argent. Diffusion, conductivité,
photolyse et développement

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

MICHEL GUILLEMIN

Ingénieur chimiste diplômé

Imprimerie Birkhäuser S.A., Bâle
1969

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs CH. G. BOISSONNAS, W. FORM, C. JACCARD et de Monsieur J. G. FERNANDEZ, Dr. ès sciences, autorise l'impression de la présente thèse intitulée:

*«Recherches sur les macrocristaux d'halogénure d'argent.
Diffusion, conductivité, photolyse et développement»*,

sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 14 novembre 1969

Le Doyen:
Prof. R. BADER

Le présent travail a été effectué de 1966 à 1969 au Laboratoire de chimie physique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de M. le professeur Ch. G. Boissonnas.

Que M. le professeur Ch. G. Boissonnas veuille trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour ses précieux conseils et pour la grande bienveillance qu'il n'a cessé de me témoigner au cours de ce travail.

Un exemplaire complet de la présente thèse peut être consulté à la Bibliothèque de l'Université de Neuchâtel.



Exposition et développement simultanés de plaques cristallines de bromure d'argent

Nous avons constaté précédemment que, lorsque des plaques minces de bromure d'argent sont soumises à un développement électrolytique, un brusque éclaircissement entraîne un abaissement du courant d'électrolyse [1]. Dans le présent travail nous montrerons, en particulier, que l'argent colloïdal est responsable de ce phénomène.

Nous avons préparé le bromure d'argent de la façon suivante: dans une solution contenant 33% de KBr²⁾, chauffée entre 60–70°C, nous ajoutons lentement et en agitant constamment le même volume d'une solution de AgNO₃³⁾ à 38%, additionnée de quelques gouttes de HNO₃, conc. L'excès stoechiométrique de KBr est ainsi d'environ 50%. Les solutions ont été préalablement débarrassées des poussières éventuellement présentes, par filtration sur un disque de verre fritté. Le précipité est recueilli sur un même filtre, lavé abondamment à l'eau distillée et finalement séché à l'étuve à 140°C.

Pour préparer des plaques minces monocristallines, 7–8 g de AgBr sec sont placés dans un couvercle de creuset en porcelaine à l'intérieur d'un four électrique. Un thermocouple permet de contrôler la température et d'éviter ainsi une décomposition. Lorsque le AgBr est fondu, on le fait monter par capillarité entre deux plaques de verre porte-objets maintenues à distance par un ou plusieurs couvre-objets. On laisse ensuite refroidir lentement, pendant 3 à 4 h, en diminuant progressivement l'intensité du courant de chauffage du four. Le AgBr solidifié est séparé des plaques de verre par immersion dans une solution très diluée d'acide bromhydrique.

On obtient, par ce procédé, des plaques monocristallines de bromure d'argent de quelques cm² de surface et d'une épaisseur comprise entre 50 et 200 μ . Pour vérifier la qualité monocristalline des plaques on développe avec un révélateur du type hydroquinone – sulfite de sodium – carbonate de sodium [2]. L'observation au microscope (grossissement environ 50 fois) permet en effet de constater que les grains géométriques d'argent sont tous orientés dans la même direction. De même que la diffraction des rayons X, cette méthode ne permet d'ailleurs pas de décider si nous avons affaire à un seul monocristal ou au contraire, à un très grand nombre de monocristaux orientés dans la même direction. Au microscope électronique (grossissement 30000 fois) on observe, en fait, des interfaces.

Le dispositif de développement est reproduit schématiquement sur la figure 1. La feuille de bromure d'argent (1 cm² env.) flotte sur l'eau. Le fil de platine (Pt) (diam. 0,05 mm) est en contact avec la face supérieure du cristal. Une gouttelette d'eau (diam. compris entre 3 et 4 mm) est placée sur le point de contact.

Lors de l'électrolyse il se forme un grain d'argent au contact du fil de platine et du bromure d'argent. La diffraction électronique (fig. 2) montre qu'il est formé d'un grand nombre de microcristaux, d'un diamètre de 150 Å environ. La constante de réseau mesurée est $a = 4,09 \pm 0,02$ Å, alors que les tables [3] donnent $a = 4,078$ Å.

²⁾ KBr SIEGFRIED qualité Ph. H. V.

³⁾ AgNO₃ puriss, MÉTAUX PRÉCIEUX S.A., Neuchâtel.

Une autoradiographie (fig. 3) montre que les ions Ag^+ réduits proviennent principalement de la surface du cristal.

Nous avons montré précédemment [1] que l'intensité du courant d'électrolyse est déterminée par la vitesse avec laquelle les ions bromure quittent le cristal pour passer en solution. D'autre part, nous avons aussi montré [1] que si au cours de l'électrolyse

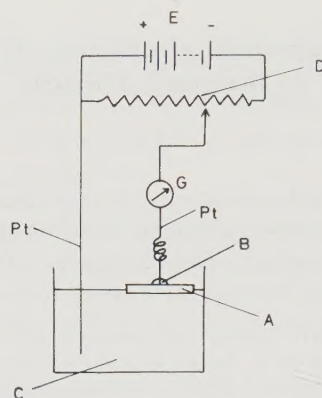


Fig. 1. Dispositif de développement

- | | | | |
|---|--------------------------------------|---|----------------------------|
| A | Plaqué cristalline (AgBr) | D | Potentiomètre |
| B | Goutte d'eau | E | Batterie d'accumulateurs |
| C | Eau | G | Galvanomètre ^{a)} |

^{a)} Galvanomètre HILGER Fr. 300,302; sens.: $10^{-10} \text{ A} \cdot \text{mm}^{-1}$; résistance interne: 450Ω .

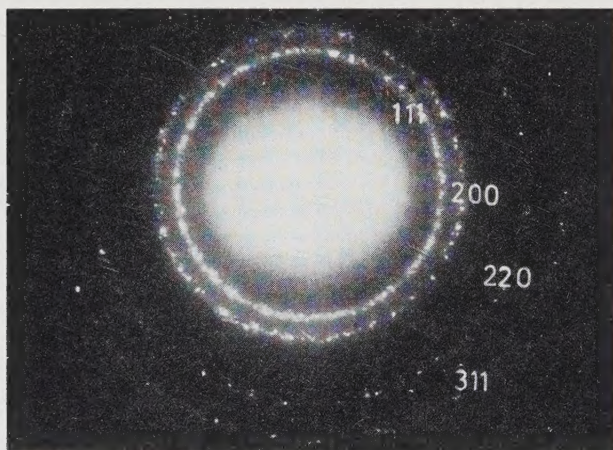


Fig. 2. Diffractogramme électronique d'un grain d'argent développé à la surface d'une plaqué cristalline de bromure d'argent

d'une feuille mince de bromure d'argent au moyen du dispositif de la figure 1, on soumet la plaqué à un éclair photographique⁴⁾ (flash), le courant d'électrolyse s'abaisse brusquement, pour revenir lentement, après plusieurs minutes, à sa valeur primitive.

⁴⁾ BROWN HOBBY F 60.

Nous avons répété ces essais et constaté de plus que le mode de préparation des cristaux de bromure d'argent joue un rôle important. Si, lors de la préparation des plaquettes, le bromure d'argent a été maintenu à l'état liquide, à une température ne dépassant que de 5 à 10 degrés la température de fusion, l'effet de l'éclair est radicalement différent de celui qui est obtenu à partir de bromure d'argent maintenu à une température supérieure de plusieurs dizaines de degrés à la température de fusion. La figure 4 donne des exemples de trois types de comportement du courant d'électrolyse lors de l'éclair.

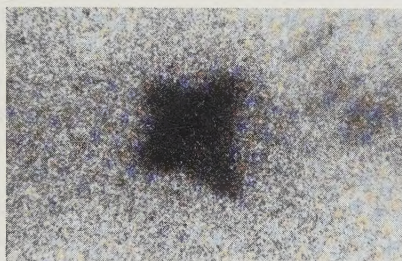


Fig. 3. Autoradiographie d'un grain d'argent

développé électrolytiquement sur un macrocristal^{a)} de bromure d'argent (section d'orientation (100) environ) échangé par contact avec une solution de AgNO_3 contenant de l'argent radioactif (^{110m}Ag) selon la technique décrite dans [4]. La couche marquée a une épaisseur de $6\ \mu$ env.

a) Macrocristal de AgBr préparé selon la méthode de KYROPULOS [5].

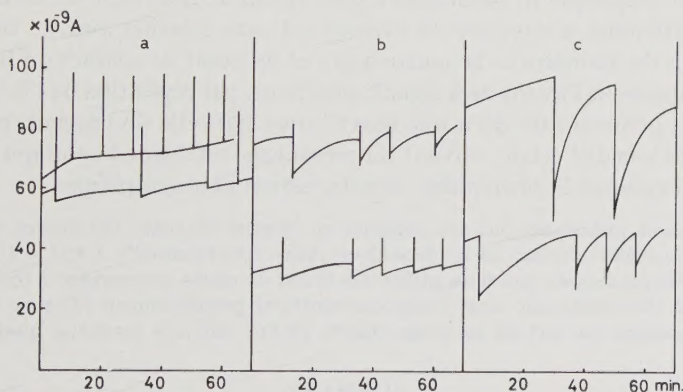


Fig. 4. Effet de l'éclair sur 3 qualités de bromure d'argent a, b, c

Chaque éclair correspond à un brusque changement d'intensité. La courbe supérieure du graphique correspondant à la qualité a, a été obtenue avec un cristal de qualité c, traité au brome et qui avait donné, avant le traitement, la courbe inférieure du graphique c.

Le type a, soit une brève élévation de courant, qui revient à sa valeur initiale après une durée de l'ordre de la seconde, appartient au bromure maintenu à l'état liquide peu de temps, et à une température relativement basse. Il s'agit probablement du phénomène qui a été décrit il y a longtemps, par POHL et coll. [6], et attribué à la libération, lors de l'éclair, de porteurs de charges, électrons et trous positifs. Le type c, qu'on obtient avec des cristaux provenant du liquide surchauffé, correspond à celui qui a été décrit précédemment [1], soit un abaissement du courant suivi d'un lent réta-

blissement. Il est à remarquer que cet abaissement tend à diminuer d'importance lorsque les éclairs sont répétés. Enfin, lorsque le bromure d'argent a été plus fortement soumis à l'action de la température que pour le cas **a**, mais moins que pour le cas **c**, on obtient l'effet intermédiaire du type **b**, où, après brusque élévation du courant, il y a abaissement et lent retour à la valeur initiale.

Nous pensons pouvoir attribuer ces phénomènes à la décomposition partielle du bromure d'argent sous l'effet de l'élévation de la température, avec formation d'argent colloïdal. Celui-ci servirait de trappe aux électrons libérés par l'éclair. La recombinaison des électrons et des trous positifs serait ainsi partiellement empêchée et les trous positifs seraient alors libres de migrer au travers du cristal et de retenir en surface les ions bromure, retardant leur passage dans la solution, d'où la chute de courant. Lentement ensuite, les trous positifs quitteraient le cristal pour passer, sous forme de brome, en solution, et le courant se rétablirait.

La présence ainsi que le rôle de l'argent colloïdal sont confirmés par plusieurs observations. Tout d'abord, l'addition, avant fusion, d'une petite quantité (1% env.) d'argent colloïdal [7] fait passer l'échantillon du type **a** au type **c**, c'est-à-dire qu'on obtient alors les mêmes effets qu'après traitement prolongé à haute température. En deuxième lieu, si on soumet une plaquette du type **c** à l'action de vapeurs ou d'eau de brome, elle présente l'effet **a**. Cela serait dû à une réoxydation de l'argent. Par exemple, sur la figure 4, une plaquette qui donnait l'effet **c**, suivant la courbe inférieure du graphique **c**, se comporte après traitement par le brome suivant la courbe supérieure du graphique **a**, ne donnant plus aucun abaissement du courant lors de l'éclair. La différence d'intensité du courant est sans relation avec ce traitement et dépend en fait du diamètre de la goutte d'eau et du point de contact du fil de platine. Ensuite, comme nous l'avons déjà signalé plus haut, par répétition de l'éclair, l'effet **c** diminue. Ceci pourrait être dû à une réoxydation partielle de l'argent, par les trous positifs libérés lors de l'éclair, suivant un mécanisme analogue à celui qui est invoqué parfois pour expliquer le phénomène de solarisation photographique.

Tous les essais précédents ont été effectués en lumière blanche. Les chutes de courant se produisent de la même manière en lumière bleue (filtre interférentiel⁵) $\lambda 450 \pm 10$ nm). En revanche elles ne se produisent pas si on utilise des filtres de même provenance $\lambda 656 \pm 10$ nm ou $\lambda 553 \pm 10$ nm. Les effets que nous avons cru constater précédemment [1] avec des longueurs d'onde correspondant au vert ou au rouge étaient en fait dus à la mauvaise qualité des filtres alors utilisés.

SUMMARY

Thin monocrystalline sheets of silver bromide have been developed at the contact of a platinum wire connected with a battery. It is shown by electron diffraction that the developed silver grains are composed of silver crystals with a diameter of approximately 150 Å. Autoradiography proves that most of the reduced silver ions are located in a thin superficial layer of the crystalline sheet of silver bromide.

During the development, the crystals have been exposed several times to an intensive flash of white light. The sudden diminution of the intensity of the electrolysis current is shown to be influenced by the presence of colloidal silver which can act as an electron trap, preventing the recombination of electrons and holes. The latter

⁵) SCHOTT, Jéna, qualité DAL.

becoming available for surface bromine ion trapping, a sudden decrease of the development current is observed.

In the absence of colloidal silver, a sudden increase of the current occurs at the moment of the exposure, due to the fact that the AgBr crystal becomes an electronic conductor during the flash.

RÉFÉRENCES

- [1] R. STEIGER & CH. G. BOISSONNAS, *Helv.* **49**, 783 (1966).
 - [2] CH. G. BOISSONNAS, *Sc. Ind. Phot.* **20**, 361 (1949); *Experientia* **5**, 282 (1949).
 - [3] LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen, 6^e éd. *I*, **4**, p. 86.
 - [4] R. STEIGER, *Chimia* **18**, 306 (1964).
 - [5] S. KYROPULOS, *Z. anorg. Chem.* **154**, 308 (1926).
 - [6] R. HILSCH & R. W. POHL, *Z. Physik* **77**, 421 (1932).
 - [7] G. BRAUER, «Handbuch der präp. anorg. Chemie», p. 909, Enke, Stuttgart 1962.
-

Développement électrolytique et photolyse de plaques minces d'halogénures d'argent

KLEIN & MATEJEC [1] développant des feuilles minces de bromure d'argent flottant sur de l'eau pure, au moyen d'une goutte de révélateur photographique posée sur elles, ont observé des cavités, d'un diamètre de 1μ environ, sur la face inférieure, se situant uniquement au-dessous de la goutte de révélateur. Les auteurs expliquent leurs observations par une diffusion d'ions argent de préférence par les interfaces à partir de la face inférieure en direction du lieu de développement. Des ions bromure quitteraient alors le cristal, provoquant les cavités observées. Le mécanisme qui empêche l'accumulation de charges négatives non compensées, n'a pas été discuté.

LEVENSON, WEST & SAUNDERS [2] ayant remplacé le révélateur par un solvant capable de former des complexes avec l'ion argent, constatent les mêmes effets. Pour expliquer la formation des cavités à la face inférieure, ces auteurs supposent que des ions argent migrent de l'intérieur du cristal à la face supérieure pour se complexer avec le solvant. Des ions bromure libérés à la face inférieure quittent ainsi le cristal, d'où l'attaque observée. Des charges positives non spécifiées migreraient à travers les interfaces pour compenser la disparition de la charge des ions bromure.

STEIGER [3], au moyen d'un dispositif utilisé précédemment par MITCHELL [4], a montré que l'électrolyse d'une feuille de bromure d'argent polycristalline avec une cathode formée d'un fil de platine, n'est pas accompagnée de la formation de cavités sur la face opposée. Il a attribué ce fait au contact du liquide entre les deux faces par les espaces intercristallins. Ainsi les ions bromure se dégagent au voisinage de la cathode (platine) et migrent vers la face opposée, par l'intermédiaire du milieu aqueux.

SAUNDERS & WEST [5] ont montré que des expériences du même type, effectuées sur des plaquettes de bromure d'argent monocristallines, donnent sur la face anodique des cavités semblables à celles qui ont été obtenues par développement chimique. De plus, des protubérances de bromure d'argent se forment sur la face cathodique, dans la région couverte par la gouttelette d'eau entourant le fil de platine. Les auteurs pensent que l'explication donnée par STEIGER [3] n'est valable que dans le cas de masses polycristallines. Pour les plaques de bromure d'argent monocristallines, ils proposent un mécanisme différent. Un ion argent situé en surface est réduit au contact du fil de platine. Le ion bromure ainsi isolé s'associe à un ion argent provenant de l'intérieur du réseau et contribue à la formation des protubérances observées. A la face anodique, un ion bromure passe en solution et un ion argent migre dans le réseau, d'où l'attaque sur cette face.

A l'appui de cette explication par double mécanisme, nous avons observé qu'en marquant avec du bromure radioactif (^{82}Br) la face cathodique d'une plaquette polycristalline de bromure d'argent, on constate après électrolyse une activité dans le

liquide en contact avec la face anodique. Ce qui ne peut s'expliquer que si des ions bromure radioactifs ont traversé la plaque par des interfaces.

A notre connaissance, ni le développement électrolytique, ni l'effet sur celui-ci d'une illumination par éclair («flash»), n'ont été étudiés pour un autre halogénure d'argent. Nous avons cherché à voir si le chlorure d'argent se comporte de la même manière que le bromure.

Le chlorure d'argent a été préparé de la manière suivante: à une solution de chlorure de potassium 3 M, portée à 60°, on ajoute lentement, en agitant, la quantité équivalente d'une solution de nitrate d'argent 2 M, acidifiée par quelques gouttes d'acide nitrique concentré. Le précipité est recueilli sur un disque de verre fritté, abondamment lavé à l'eau et séché 24 h dans une étuve à 100°.

Les plaques minces (0,2 à 0,3 mm d'épaisseur) ont été obtenues par ascension capillaire du sel fondu, entre deux plaques de verre porte-objet, comme décrit précédemment pour le bromure d'argent [6].

En développant au moyen d'un révélateur du type hydroquinone/sulfite de sodium/carbonate de sodium, additionné de 1 à 2% de gélatine, on obtient des figures géométriques, témoins de l'orientation du réseau [7]. Ce sont des carrés orientés parallèlement sur toute la surface, montrant que nous avons affaire à une plaque monocristalline d'orientation [001] (fig. 1). Il est remarquable que toutes les feuilles

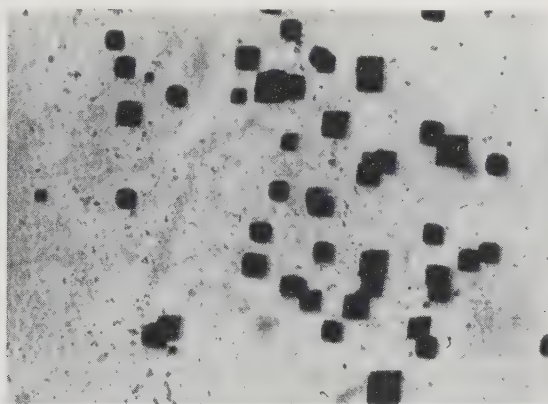


Fig. 1. Grains géométriques d'argent d'orientation [001] développés à la surface d'une plaque de chlorure d'argent

Agrandissement 200 fois

monocristallines de chlorure d'argent que nous avons obtenues par ascension capillaire présentent cette orientation.

Le développement électrolytique a été conduit de la même manière que pour le bromure d'argent [6].

Le dispositif est reproduit schématiquement sur la figure 2. La feuille cristalline est posée sur la surface de l'eau pure contenue dans un petit cristalliseur. Une gouttelette d'eau est déposée au centre de la plaque, puis le fil de platine ($\varnothing$ 0,2 mm) formant cathode est amené au contact du cristal. Le pôle positif de la batterie est joint à un fil de platine plongeant dans l'eau sur laquelle flotte le cristal. Un galvanomètre (HILGER Fr. 300,302, sensib. 0,5 nA par mm) permet de suivre l'évolution de l'intensité du courant.

Pour un cristal de 0,2 mm d'épaisseur, l'intensité du courant est de 10 nA environ. Elle croît lentement avec la grandeur du grain d'argent. Si l'électrolyse est continuée

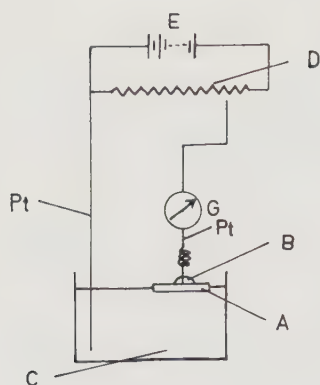


Fig. 2. Dispositif de développement

- | | | | |
|---|---------------------------|---|--------------------------|
| A | Plaque cristalline (AgCl) | D | Potentiomètre |
| B | Goutte d'eau | E | Batterie d'accumulateurs |
| C | Eau | G | Galvanomètre |

longtemps, il peut se produire que l'argent traverse le cristal de chlorure d'argent de part en part, ce qui se traduit par une rapide augmentation du courant. Le grain d'argent se développant alors plus vite, se déforme. La figure 3 montre quatre aspects successifs d'un grain d'argent. On constate que les côtés tendent à être perpendiculaires, en accord avec une orientation [001] du support. Après interruption du développement,



Fig. 3. Croissance d'un grain d'argent à la surface d'une plaque monocristalline [001] de chlorure d'argent

La 4^e photo montre la déformation du grain lorsque le cristal a été complètement traversé; le flou est dû à l'électrode de platine. Agrandissement 50 fois

l'examen au microscope électronique (agrandissement 4000 fois) montre des protubérances parallèles de chlorure d'argent d'orientation [001] sur la face cathodique (fig. 4), dans le périmètre correspondant à la gouttelette d'eau. La dimension de ces cristallites est de $1\ \mu$ environ. Sur la face anodique, on constate une attaque diffuse, mais pas de cavités géométriques (fig. 5). Il semble ainsi que le mécanisme proposé par SAUNDERS & WEST et rappelé plus haut, soit confirmé dans le cas de l'électrolyse du chlorure d'argent.

GODDARD & URBACH [7] ont fixé une plaque polycristalline de bromure d'argent, de quelques millimètres d'épaisseur, entre deux tubes de verre contenant l'un une solution de nitrate d'argent, l'autre une solution de bromure de potassium. Dans chaque compartiment plongeait un fil de platine servant d'électrode. L'anode se trouvait dans le nitrate d'argent, la cathode dans la solution de bromure de potassium. Avec une différence de potentiel de 100 volts, ils ont obtenu, après quelques heures d'électrolyse, une augmentation de la masse du bromure d'argent, augmentation correspondant, comme les auteurs l'attendaient, à la formation sur la face cathodique d'une couche de bromure d'argent. L'intérêt de cette expérience a été de mettre en



Fig. 4. Micrographie électronique correspondant à une réplique au carbone de la face cathodique d'une plaque de chlorure d'argent après électrolyse

Agrandissement 4000 fois

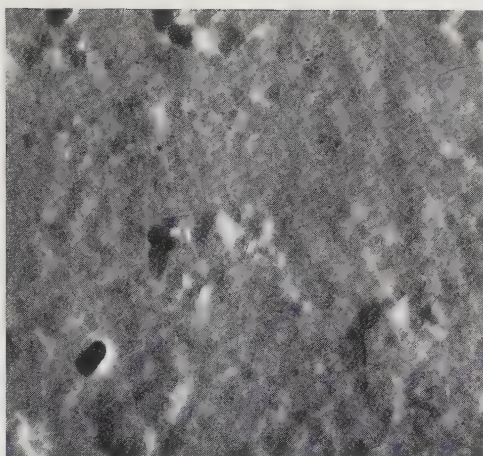


Fig. 5. Micrographie électronique de la face anodique

évidence un relief sur la trace des jonctions inter cristallines, montrant clairement que le transport des ions argent se fait le long des interfaces, de préférence à l'intérieur du réseau.

Nous avons adopté, pour le chlorure d'argent, un dispositif semblable à celui de GODDARD & URBACH (fig. 6), différant toutefois en ce que nous avons utilisé des plaques monocristallines de chlorure d'argent et une solution marquée de nitrate d'argent (110 mAg) dans le compartiment anodique.

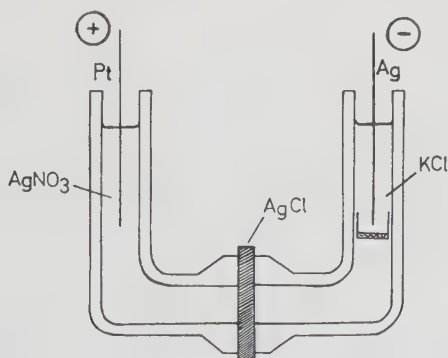


Fig. 6. Dispositif de diffusion

Un disque monocristallin de chlorure d'argent d'une épaisseur de 2 à 3 mm a été préparé dans une capsule de porcelaine, par une suite de fusions suivies de lents refroidissements. La masse transparente est coupée en disques, puis polie sur du velours imprégné de cyanure de potassium dilué. L'état monocristallin, ainsi que l'orientation du réseau, ont alors été contrôlés par développement chimique. Les trois monocristaux que nous avons utilisés présentaient une section d'orientation [001]. Le disque est alors serré entre deux tubes de verre munis d'électrodes,

d'argent à la cathode et de platine à l'anode. Une plaque de verre fritté, placée sous la cathode, est destinée à retenir l'argent qui pourrait se détacher. Le compartiment cathodique est rempli d'une solution de chlorure de potassium 1 M, et le compartiment anodique, d'une solution de nitrate d'argent 0,1 M marquée avec de l'argent 110 m.

Sous une différence de potentiel de 100 volts, l'intensité du courant était en moyenne de 38 μ A. Après 46 heures, l'électrolyse est interrompue, et l'appareil démonté. On ne constate aucun dépôt d'argent sur la cathode. La face anodique du cristal n'a subi aucune modification apparente. En revanche, la face cathodique est recouverte d'un dépôt de chlorure d'argent et la masse du cristal a augmenté de 11 mg. La masse de chlorure d'argent correspondant à la charge électrique déplacée est de 9,3 mg environ. Nous avons alors établi la distribution des ions argent radioactifs dans le cristal par dissolution de couches successives avec une solution de cyanure de potassium et comptage. Les ions argent radioactifs ne pénètrent pas au delà de 50 μ environ, ce qui est en faveur du mécanisme «interstitiel». Cette dissolution par étapes montre donc que le dépôt de chlorure d'argent sur la face cathodique du cristal ne présente aucune activité. Dans ces conditions, la migration des ions argent ne peut avoir lieu que par le réseau, en confirmation de l'hypothèse de SAUNDERS & WEST [5].

Nous avons aussi étudié l'influence d'un éclair (flash) sur le courant d'électrolyse du chlorure d'argent. Comme cela a été constaté pour le bromure d'argent [6], la présence d'argent colloïdal est nécessaire pour qu'une chute de courant se produise au moment de l'éclairement. La subite élévation de courant suivant l'éclair, attribuable à l'apparition de charges, électrons et trous positifs, est beaucoup plus importante dans le cas du chlorure d'argent que dans celui du bromure. Cela peut être mis en rapport avec le fait que la lumière de l'éclair est absorbée dans une couche très mince de bromure d'argent, alors qu'elle pénètre beaucoup plus profondément dans le chlorure. Ce qui semble confirmé lorsqu'on constate que l'excitation augmente avec l'épaisseur du cristal de chlorure d'argent.

Nous avons, à plusieurs reprises, remplacé la gouttelette d'eau placée au contact du fil de platine cathodique et du cristal, par une suspension de gélatine ainsi que par du glycérol. La gélatine, accepteur d'halogène, entraîne la suppression de la chute de courant, alors que le glycérol, qui n'est pas accepteur, a pour effet une diminution de l'intensité du courant d'électrolyse plus prononcée qu'avec l'eau. Nous attribuons ces résultats au fait que, dans la gélatine, le chlore formé lors de l'éclair est tout de suite absorbé et ne peut donc pas retenir les ions chlorure qui passent en solution. Dans ces conditions, la chute d'intensité du courant ne se manifeste pas. Dans le glycérol nous obtenons un effet contraire, le chlore formé au cours de l'éclairement reste plus longtemps à la surface du cristal, retardant ainsi le passage en solution des ions chlorure, ce qui provoque la forte diminution de l'intensité du courant.

Le mécanisme invoqué pour expliquer l'effet du flash sur l'électrolyse du bromure d'argent, semble donc être valable pour le chlorure.

Un effet de solarisation a pu être mis en évidence sur des plaquettes de chlorure d'argent contenant de l'argent colloïdal (obtenu par décomposition thermique). En effet, si, entre deux éclairs, on expose le cristal d'une manière continue à la lumière d'une lampe à vapeur de mercure, l'effet d'abaissement de courant diminue en rapport avec la disparition superficielle de l'argent colloïdal. La figure 7 met en évidence

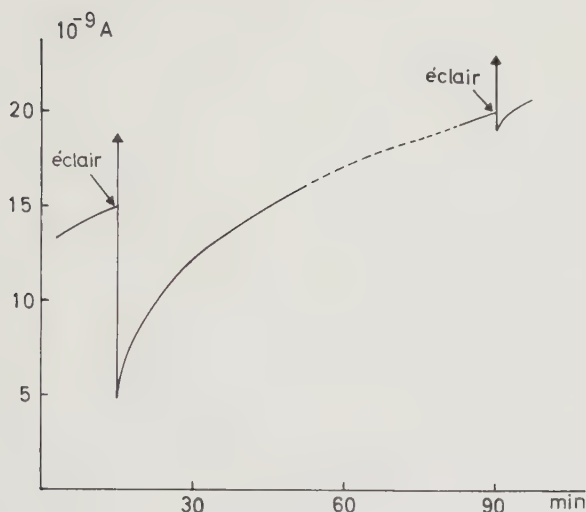


Fig. 7. Effet de solarisation sur une plaque de chlorure d'argent contenant de l'argent colloïdal.
La partie de la courbe en pointillée correspond à l'exposition en lumière UV

cette diminution. De même, si on traite un cristal contenant de l'argent colloïdal dans une atmosphère de chlore ou avec une solution d'acide chromique, on supprime l'effet d'abaissement de l'intensité du courant lors de l'éclair.

SUMMARY

The silver grains, formed by the reduction of a monocrystalline surface of silver chloride (obtained by capillary ascension of molten chloride between two plates of glass), with an hydroquinone developer containing 1–2% of gelatine are orientated only in [001] planes.

On electrolysis, silver chloride crystals floating on water behave similarly to silver bromide crystals. It seems however that silver chloride gives more readily monocrystals than silver bromide. The increase of the electrolysis current, following immediately a flash, is more important in silver chloride, as it is more transparent to light.

By exposure of thin sheets of silver chloride to the light of a mercury lamp, the diminution of current following a flash disappears progressively thus proving the solarisation of the surface.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. KLEIN & R. MATEJEC, *Z. Elektrochem.* **61**, 1127 (1957).
- [2] G. I. P. LEVENSON, W. WEST & V. I. SAUNDERS, *Phot. Sci. Eng.* **6**, 135 (1962).
- [3] R. STEIGER, *Chimia* **18**, 56/105 (1964).
- [4] H. D. KEITH & J. W. MITCHELL, *Phil. Mag.* [7] **44**, 277 (1953).
- [5] V. I. SAUNDERS & W. WEST, *Phot. Sci. Eng.* **10**, 42 (1966).
- [6] J. G. FERNÁNDEZ-GARCÍA, R. STEIGER, M. GUILLEMIN & CH. G. BOISSONNAS, *Helv.* **50**, 175 (1967).
- [7] CH. G. BOISSONNAS, «Fundamentals of Photographical Sensitivity», Butterworth, London 1951, p. 36; *Experientia* **5**, 282 (1949); *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **230**, 1278 (1951).
- [8] P. E. GODDARD & F. URBACH, *J. chem. Physics* **20**, 1975 (1952).

